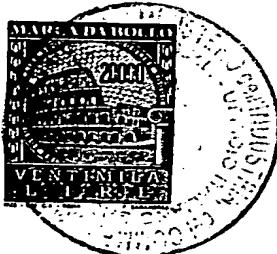


**MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO**  
**DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**



REC'D	22 JAN 1998
WIPO	PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per ...  
 N. T096 A 000996 INV. IND.

**PRIORITY DOCUMENT**

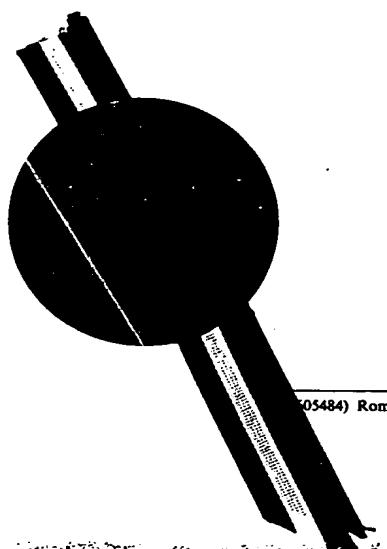
*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
 depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
 risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

17 OTT. 1997

Roma, il .....

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE  
 D.ssa Maria Luisa FOCA

*Maria Luisa Foca*



## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE. DEPOSITO RISERVE. ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODUL.

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione NOVAMONT S.p.A.

Residenza NOVARA

NO

codice

01693330055

2) Denominazione

Residenza

codice

COPIA AUTENTICA  
DIRITTO DI SEGRETERIA

L. 14.000

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome e nome Ing. Renzo VINCENZELLI ed altri.

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza JACOBACCI &amp; PERANI S.p.A.

via Corso Regio Parco n. 27 città TORINO cap 10152 TO

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario via n. città cap (prov)

D. TITOLO classe proposta (sez/cl/sc) gruppo/sottogruppo cap (prov)

COMPOSIZIONI POLIMERICHE ETEROFASICHE COMPRENDENTI AMIDO E UN POLIMERO TERMOPLASTICO.

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI NO

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

BASTIOLI CATIA cognome nome

1) PEREGO GABRIELE

3)

2) CELLA GIANDOMENICO

4)

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato	SCIOLGIMENTO RISERVE
				S.R.	Data N° Protocollo
1)					
2)					

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV. n. pag. 21 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

Doc. 2) 0 PROV. n. tav. 00 disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

Doc. 3) 0 RIS. lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

Doc. 4) 0 RIS. designazione inventore

Doc. 5) 0 RIS. documenti di priorità con traduzione in italiano

Doc. 6) 0 RIS. autorizzazione o atto di cessione

Doc. 7) 0 RIS. nominativo completo del richiedente

SCIOLGIMENTO RISERVE
Data
N° Protocollo
confronta singole priorità

8) attestati di versamento, totale lire CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA.

obbligatorio

COMPILATO IL 09-12-1996 FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I)

CONTINUA SINO NO

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SINO SI

JACOBACCI &amp; PERANI S.p.A.

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA

TORINO 9096A000996

codice 10-1

Reg. A

L'anno millecento Novantasei il giorno Nove del mese di Dicembre

Il (i) richiedente (i) sopraindicato (i) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. leggi aggiuntivi per la concessione del brevetto sopariportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE

DINO CHIALE

L'UFFICIALE ROGANTE  
Loredano Zerbini  
QUALIFICA DOTT. Zerbini

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

1096 A 000 96

REG. A

NUMERO BREVETTO

DATA DI DEPOSITO

09/12/1996

DATA DI RILASIO

11/11/1996

## D. TITOLO

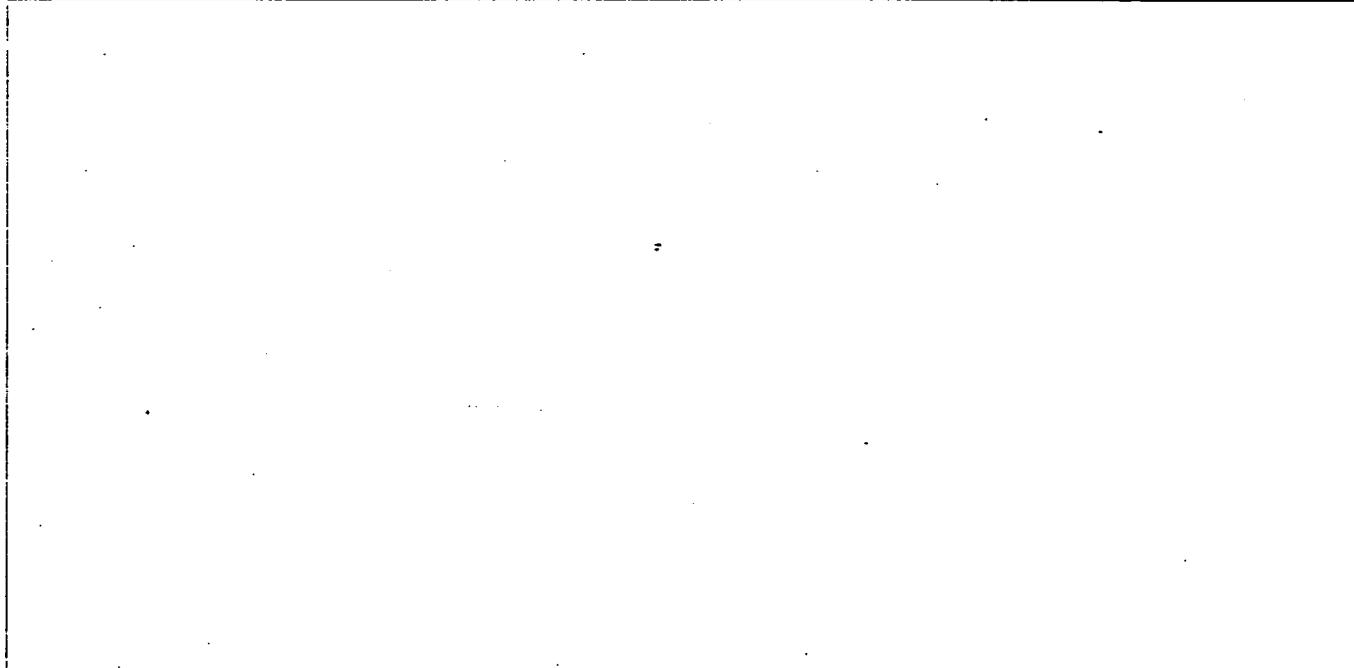
Composizioni polimeriche eterofasiche comprendenti amido e un polimero termoplastico

## L RIASSUNTO



Composizioni eterofasiche comprendenti amido termoplastico e un polimero termoplastico non compatibile con l'amido scelto tra i poliesteri contenenti unità ripetenti derivanti da acidi bicarbossilici alifatici o da idrossiacidi con più di 2 atomi di carbonio, in cui l'amido costituisce la fase dispersa e il poliestere la fase continua, caratterizzate dal fatto che il poliestere utilizzato per la preparazione delle composizioni presenta un rapporto tra il peso molecolare medio viscosimetrico e il melt index (misurato a 180°C con un carico di 5 kg) superiore a 25000.

## M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale dal titolo:

"Composizioni polimeriche eterofasiche comprendenti amido e un polimero termoplastico"

Di: NOVAMONT S.p.A., nazionalità italiana, Via G. Fauser 8, Novara

Inventori designati: Gabriele PEREGO, Giandomenico CELLA, Catia BASTIOLI

Depositata il: 20 DIC. 1996

\* \* \*

La presente invenzione riguarda composizioni polimeriche eterofasiche ad elevata resistenza all'invecchiamento e alla bassa umidità comprendenti amido termoplastico ed un polimero termoplastico non compatibile con l'amido. In queste composizioni l'amido costituisce la fase dispersa e il polimero termoplastico la fase continua.

L'invenzione riguarda in particolare composizioni biodegradabili in grado di mantenere elevata resistenza alla lacerazione in condizioni di bassa umidità.

E' noto che i manufatti (film) ottenuti da composizioni comprendenti amido termoplastico e un polimero termoplastico non compatibile con l'amido, in cui l'amido costituisce la fase dispersa, subiscono un peggioramento notevole delle proprietà

meccaniche, in particolare della resistenza alla lacerazione, a causa del fatto che l'amido cede o assorbe acqua sino a porsi in equilibrio con l'umidità ambiente.

In condizioni di umidità relativa bassa, ad esempio al 20%, il materiale tende ad infragilire in quanto la fase dispersa viene a trovarsi insufficientemente plastificata a causa della perdita d'acqua, fatto che causa l'innalzamento della transizione vetrosa sopra la temperatura ambiente.

In tali condizioni le particelle di amido costituenti la fase dispersa, quando vengono sollecitate, non sono in grado di deformarsi e di assorbire la sollecitazione ma rimangono rigide, innescando così la lacerazione.

L'acqua è un plastificante molto efficace della fase amidacea; presenta però l'inconveniente di essere volatile e di oscillare in concentrazione per porsi in equilibrio con l'umidità dell'ambiente. Sono perciò preferiti plastificanti alto-bollenti quali glicerina, sorbitolo, sorbitolo eterificato o esterificato, glicole etilenico, trimetilolpropano, pentaeritrite e polioli in genere.

L'acqua presente durante la fase di

plastificazione dell'amido viene in parte apportata dall'amido stesso ed in parte viene eventualmente aggiunta.

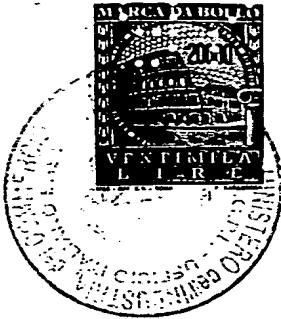
Terminata la fase di plastificazione e di miscelazione dei componenti, l'acqua viene allontanata mediante degassaggio fino ad un contenuto finale intorno a 1-3% in peso.

L'acqua, come pure i plastificanti alto-bollenti, modificando la viscosità della fase amido, influiscono sulle proprietà reologiche del sistema amido/polimero concorrendo a determinare le dimensioni delle particelle disperse.

I plastificanti alto-bollenti più efficaci (glicerina in particolare) tendono ad essere persi dal sistema sia per evaporazione in ambiente ventilato, specialmente se l'umidità subisce escursioni cicliche, che per migrazione a contatto con altri materiali idrofili quali cellulosa.

In entrambi i casi, la concentrazione del plastificante non è più sufficiente a mantenere la Tg della fase dispersa al di sotto della temperatura di uso ed il materiale diventa fragile.

Per ovviare a questo inconveniente si è fatto ricorso all'uso di plastificanti che non migrano e non evaporano quali ad esempio sorbitolo, sorbitolo



mono-etossilato e trimetilolpropano. L'efficacia di questi plastificanti è però piuttosto ridotta e le caratteristiche finali del materiale risultano inferiori a quelle ottenute impiegando plastificanti più efficaci quali glicerina, specialmente nelle condizioni di bassa umidità.

Al fine di ovviare agli inconvenienti che si presentano nelle condizioni di secco, si cerca anche di riportare la Tg della fase dispersa a valori al di sotto della temperatura d'uso, aumentando la quantità di plastificante alto-bollente. Ciò determina una "mano" del materiale troppo morbida quando lo stesso si trova nelle condizioni di umidità relativa del 50% a cui il materiale è normalmente tarato per ottenere il massimo delle prestazioni.

Si è ora inaspettatamente trovato che è possibile migliorare le caratteristiche di resistenza all'invecchiamento in condizioni di bassa umidità relativa delle composizioni eterofasiche comprendenti amido plastificato ed un polimero termoplastico non compatibile con l'amido, in cui l'amido costituisce la fase dispersa ed il polimero la fase continua, impiegando per la preparazione delle composizioni un poliestere alifatico

comprendente unità ripetenti derivanti da un acido bicarbossilico alifatico o da un idrossiacido alifatico con più di 2 atomi di carbonio, avente un rapporto R tra il peso molecolare medio viscosimetrico e il melt index (misurato a 180°C e con un carico di 5 kg) superiore a 25.000, preferibilmente a 35.000 a compreso preferibilmente tra 40.000 e 110.000.

I poliesteri con rapporto R superiore a 25.000 si ottengono di preferenza per reazione, nel fuso, di un poliestere con R inferiore a 25.000 con un composto bi o polifunzionale avente gruppi reattivi con i gruppi terminali OH e/o COOH del poliestere. Il composto polifunzionale viene impiegato in quantità almeno equivalente al numero dei gruppi reattivi del poliestere. La reazione viene condotta fino ad ottenere la diminuzione desiderata del melt index.

Composti polifunzionali rappresentativi sono i di e poliisocianati, gli epossidi e poliepossidi, le dianidridi di acidi tetracarbossilici.

Composti preferiti sono i diisocianati quali l'esametilendisocianato, le dianidridi di acidi aromatici tetracarbossilici e i poliepossidi.

E' anche possibile preparare i poliesteri

a venti le desiderate caratteristiche di melt index e di peso molecolare direttamente in fase di policondensazione compatibilmente con i valori non troppo elevati della viscosità del fuso utilizzando anche polimerizzazioni in estrusore.

I poliesteri utilizzabili per la preparazione delle composizioni dell'invenzione vengono ottenuti a partire da poliesteri alifatici comprendenti nella catena unità ripetenti derivanti da un acido bicarbossilico alifatico o da un idrossiacido con più di due atomi di carbonio.

Poliesteri rappresentativi sono i seguenti:

A) poliesteri alifatici derivati da policondesezione di idrossiacidi con 2 o più atomi di carbonio o dei corrispondenti lattoni o lattidi. Esempi di questi poliesteri e loro derivati sono descritti nell'USP 5,412,005. Preferiti sono policaprolattone; polimeri e copolimeri idrossibutirrifici e idrossivalericici; polialchilentartrato; polimeri e copolimeri dell'acido glicolico e lattico;

B) poliesteri alifatici o alifatici-aromatici ottenuti per policondensazione di dioli con 2-10 atomi di carbonio con acidi bicarbossilici alifatici o miscele di acidi bicarbossilici di acidi alifatici e aromatici. Preferiti sono polialchilensuccinato;

polialchilen-adipato; poli-epsilon-caprolattone/butilenadipato; copolialchilen-adipato/ftalato, copolialchilen succinato/ftalato e loro copolimeri solfonici anche di tipo esteretere; poli-epsilon-caprolattone/alchilene succinato; poli-epsilon coprolattone/alchilene carbonato;

C) poliestere/ammidi e preferibilmente poli-epsilon-caprolattone/epsilon-caprolattame, poli-alchilenadipato/epsilon caprolattame, poli-alchilensuccinato/epsilon caprolattame;

D) copolimeri alifatici e/o alifatici/aromatici del tipo poliestere-polietero-poliammide; poliestere-urea; poliestere -uretano;

I poliesteri, in particolare quelli ottenuti da idrossiacidi possono essere modificati a formare copolimeri a blocchi o aggraffati con polimeri o copolimeri in grado di reagire con i gruppi carbossilici e/o ossidrilici presenti nei poliesteri.

Gli omopolimeri e i copolimeri di epsilon-idrossiacidi, particolarmente acido 6-idrossicaproico ed il corrispondente lattone sono preferiti. Il policaprolattone ha di preferenza peso molecolare medio viscosimetrico superiore a 100.000

etossilato, glicerolo etossilato, sorbitolo acetato, pentaeritritolo acetato.

I plastificanti vengono in genere impiegati in quantità da 1 a 100% sull'amido, preferibilmente da 10-30% in peso.

L'uso di plastificanti di questo tipo è descritto nell'USP 5,292,782, la cui descrizione viene qui inglobata mediante citazione.

Le composizioni possono comprendere anche gli agenti ad azione interfacciale e/o lubrificante descritti nella domanda italiana T096A000890 della Richiedente.

L'amido termoplastico presente nelle composizioni è ottenuto da amido nativo estratto da vegetali quali patate, riso, tapioca, mais e/o da amido chimicamente o fisicamente modificato.

Le composizioni dell'invenzione possono includere urea o idrossidi dei metalli alcalino-terrosi in quantità da 0,5 a 20% in peso; sali inorganici di metalli alcalini o alcalino-ferrosi, in particolare LiCl, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tra 0,1 e 5% ed inoltre composti contenenti boro, particolarmente acido borico, proteine, quali caseina, glutine, sali di proteine, acido abietinico e suoi derivati, acidi rosinici e gomme naturali.

Possono essere presenti altri polimeri idrofobici quali polietilene, polipropilene e polistirene e additivi quali antiossidanti, lubrificanti, agenti antifiamma, fungicidi, erbicidi, fertilizzanti e opacizzanti composti ad azione repellente ai roditori, cere.

Le composizioni sono di preferenza preparate miscelando i componenti in estrusore riscaldato a temperature tra i 100° e 220°C.

Oltreché in estrusore, i componenti possono essere miscelati in qualsiasi apparecchiatura in grado di assicurare condizioni di temperatura e di forze di taglio corrispondenti ai valori di viscosità dell'amido termoplastico e del polimero non compatibile con l'amido.

L'amido può essere trattato a renderlo termoplastico o plastificato prima della miscelazione con gli altri componenti della composizione oppure la plastificazione viene realizzata in fase di miscelazione dei componenti della composizione.

In entrambi i casi si opera secondo metodi noti, operando a temperatura tra ca. 100° e 220° C in presenza di plastificanti ed eventualmente di acqua.



e valori del rapporto R compresi di preferenza tra 35.000 e 110.000.

I poliesteri ed i loro derivati hanno punto di fusione in genere compreso tra 40°C e 175°C e peso molecolare (medio viscosimetrico) superiore a 20.000, preferibilmente a 40.000.

I poliesteri ed i loro derivati possono essere convenientemente impiegati in miscela con uno o più polimeri o copolimeri ottenuti da monomeri con insaturazione etilenica contenenti gruppi polari, preferibilmente gruppi ossidrilici e carbossilici, quali i copolimeri etilene/vinilacetato, etilene/vinilalcol e polivinilalcol (quest'ultimi ottenuti per idrolisi di polivinilacetato e copolimeri etilene vinilacetato con grado di idrolisi da 50 a 100%) e copolimeri etilene/acido acrilico.

I copolimeri etilene/vinilalcol contengono di preferenza da 10 a 50% in peso di etilene.

I gruppi alcolici dei polimeri sopra menzionati possono essere convertiti in gruppi etero, estero, acetalico e chetalico.

Miscele preferite contengono poli-epsilon-caprolattone e copolimeri etilene/vinilalcol o etilene/vinilacetato.

Il rapporto in peso tra i poliesteri ed i polimeri o copolimeri contenenti gruppi alcolici è preferibilmente compreso tra 1:6 e 6:1, più preferibilmente tra 1:4 e 4:1.

Il rapporto in peso tra amido termoplastico e poliestere è di preferenza compreso tra 1:10 e 10:1 ed è scelto in modo tale che il poliestere costituisca la fase continua e l'amido la fase dispersa.

Le composizioni dell'invenzione comprendono di preferenza un plastificante scelto il genere tra i polioli contenenti da 3 o più atomi di carbonio e da 2 a più gruppi alcolici quali glicerolo, di e poligliceroli, glicole etilenico o propilenico, diglicole etilenico o propilenico, glicole polietilenico, glicole polipropilenico, 1,2-propandiolo, trimetilpropano, pentaeritritolo, sorbitolo, eritritolo, xilitolo, saccarosio 1,3-propandiolo, 1,2-, 1,3-, 1,4-butandiolo, 1,5-pentandiolo, 1,6-, 1,5-esandiolo, 1,2,6-, 1,3,5-esantriolo, neopentilglicole.

I polioli sopra indicati possono essere impiegati sotto forma di prodotti di eterificazione o esterificazione quali: i polioli acetati, etossilati e propossilati, in particolare sorbitolo



Il contenuto in acqua all'uscita dell'estrusore (prima cioè di eventuali trattamenti di condizionamento) è di preferenza inferiore a 5% in peso, e può essere prossimo allo zero.

Il contenuto viene regolato mediante degassaggio durante l'estruzione oppure impiegando amido anidrificato a basso contenuto d'acqua.

L'impiego dei poliesteri aventi le sopra indicate caratteristiche di peso molecolare e di melt index, eventualmente in combinazione con gli agenti ad azione interfacciale dà luogo a composizioni che presentano una microstruttura fine della fase dispersa in cui più dell'80% delle particelle in dimensione inferiore a 1 micron e la dimensione media numerale della particelle è compresa tra 0.1 e 1 micron.

Le composizioni dell'invenzione trovano applicazione in particolare nella preparazione di film, fogli, fibre; nello stampaggio a iniezione, termoformatura, coestrusione, preparazione di materiali espansi.

Settori di impiego di particolare interesse sono quelli dei pannolini e degli assorbenti igienici, dei film per agricoltura, sacchi, film per cellofanatura, articoli usa e getta, parti espansse

per imballaggio.

I film possono essere utilizzati in multistrato con strati formati da poliestere, poliestere-ammidì, poliammidì, policarbonati alifatici, alifatici-aromatici, da polimeri solubili quali polivinalcol, o altri polimeri, con carta o con strati di materiali inorganici quali silice e allumina.

Le composizioni possono essere addizionate con cariche preferibilmente di origine naturale, e con resine naturali o modificate quali acido abietinico.

Determinazioni analitiche

Misura viscosità inerente.

La viscosità inerente riportata negli esempi è espressa dalla relazione:

$$[n]_{inh} = \frac{[n] t/t^o}{c}$$

dove:

$t^o$  = tempo impiegato da un volume noto di solvente puro per attraversare il capillare del viscosimetro;  $t$  = tempo impiegato da un identico volume della soluzione contenente il polimero per attraversare il capillare;

c = concentrazione del polimero nella soluzione espressa in g/dl.

Lo strumento utilizzato per le misure è un viscosimetro Bischoff.

La misura viene effettuata in tetraidrofuranio a 25° impiegando 1 g di polimero in 100ml di solvente.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

### Esempio 1 di confronto

200 g di epsilon-caprolattone, 3.8 mg di stagno ottanoato 186 mg di 1,4 butandiolo sono stati caricati in un reattore di vetro da 300 ml e riscaldati a 180°C per 24 ore sotto agitazione ed in atmosfera di azoto.

Il polimero ottenuto aveva le seguenti caratteristiche:

Viscosità inherente 1.42 dL/g

MW (viscosimetrico) 125000

MI 5.0

### Esempio 1

L'esempio 1 è stato ripetuto ma con 105 mg di 1,4 butandiolo in luogo di 186 mg.

Il polimero ottenuto aveva le seguenti caratteristiche:

Viscosità inherente 1.75 dL/g

MW (viscosimetrico) 183000

MI 1.8

### Esempio 2

253.3 g di PCL Tone 787 della Union Carbide, essiccato sotto vuoto a 50°C per 24 ore, sono stati posti in un reattore di vetro da 800 mL e riscaldati

Esempi 4-6 2 di confronto

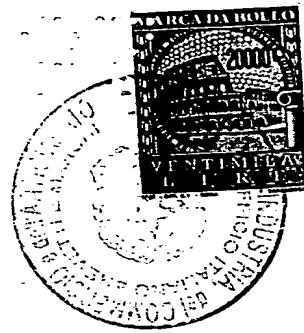
Le seguenti composizioni

	Esempio	2 cfr.	4	5	6
PCL esempio 1		49%	-	-	-
PCL "	2	-	49%	-	-
PCL "	3	-	-	49%	-
PCL "	4	-	-	-	49%
Amido di mais		36	36	36	36
Glicerina		12	12	12	12
Acqua		3	3	3	3

sono state mescolate in estrusore monovite OMC  
L/D=30 e D=20 mm operante con profilo termico  
80/180/150/130 a 70 RPM.

Le pellets ottenute sono state quindi alimentate ad un estrusore monovite Haake di L/D=20 e D=19 mm dotato di testa di filmatura; il profilo termico durante il blow-molding era 115/120/125/130 e gli RPM = 30.

I film ottenuti, dello spessore di circa 40 micron, sono stati caratterizzati dal punto di vista delle proprietà tensili e, della resistenza alla lacerazione. Le misure sono state fatte con provini condizionati al 50% e 20% di RH. In particolare, per quanto concerne la resistenza alla lacerazione sono



a 180°C sotto agitazione (100 RPM).

Raggiunta la temperatura, sono stati aggiunti 1.0 mL di 1,5 esametilen diisocianato e si è quindi proceduto nella reazione per due ore.

Le caratteristiche del PCL di partenza e del prodotto della reazione sono le seguenti:

	PCL Tone 787	esempio 2
Viscosità inherente	1.28 dL/g	1.38 dL/g
MW (viscosimetrico)	108000	121000
MI	7.0	2.5

### Esempio 3

Una composizione contenente 99.8 parti di PCL Tone 787, essiccato come nell'esempio 2, e 0.4 parti di 1,6 esametilen diisocianato è stata alimentata ad un estrusore bivite OMC di L/D=36 e D=60 mm operante nelle seguenti condizioni:

- profilo termico: 20/90/90/140/175/190x4/170/150 °C
- portata: 10 kg/h
- RPM: 150

Il materiale estruso e pellettizzato aveva le seguenti caratteristiche:

Viscosità inherente	1.35 dL/g
MW (viscosimetrico)	118000
MI	2.9

### RIVENDICAZIONI

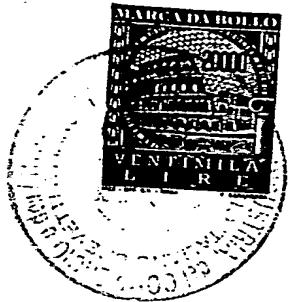
1. Composizioni comprendenti amido termoplastico e un polimero termoplastico non compatibile con l'amido scelto tra i poliesteri contenenti unità ripetenti derivanti da acidi bicarbossilici alifatici o da idrossiacidi con più di 2 atomi di carbonio, in cui l'amido costituisce la fase dispersa ed il polimero termoplastico la fase continua, caratterizzate dal fatto che il poliestere impiegato per la preparazione delle composizioni presenta un rapporto R tra il peso molecolare medio viscosimetrico e il melt index (misurato a 180°C sotto un carico di 5 Kg) superiore a 25.000.
2. Composizioni secondo la rivendicazione 1 in cui il rapporto R è compreso tra 40.000 e 110.000.
3. Composizioni secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui il poliestere è il prodotto di policondensazione di un acido bicarbossilico alifatico con un diolo con 2 o più atomi di carbonio o il prodotto di policondensazione di un idrossiacido alifatico con più di 2 atomi di carbonio o di un suo lattone o lattide.
4. Composizione secondo la rivendicazione 3 in cui il poliestere contiene unità derivanti da un acido bicarbossilico aromatico e/o da una miscela di acidi

state effettuate misure sia a bassa che ad alta velocità: nel primo caso si è operato con uno strumento Instron alla velocità di 250 mm/min, in accordo con l'ASTM D-1938; nel secondo caso con un pendolo Elemendorf in accordo con l'ASTM D-1922.

Esempio	2cfr	4	5	6				
Sigma b (MPa)	10	20	10	18	9	18	10	18
Allung. (%)	830	185	820	530	595	535	605	570
Modulo elas. (MPa)	205	975	235	780	135	735	170	710
Energia rott. (MJ/m <sup>3</sup> )	83	30	91	91	107	116	97	94
Tear strength 1 (N/mm)	97	83	89	85	87	90	87	85
Tear strength 2 (N/mm)	200	7	150	150	180	128	170	135
Tear strength 1 = a bassa velocità								
Tear strength 2 = ad alta velocità								
Per ogni esempio sono stati riportati i dati al 50% e 20% di umidità relativa.								
(al 50% prima colonna)								

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

09/297732



bicarbossilici alifatici o di idrossiacidi.

5. Composizioni secondo le rivendicazioni 1-4 precedenti in cui il poliestere è poli-epsilon-caprolattone, poli-epsilon-caprolattone/epsilon caprolattame, poli-epsilon caprolattame/butilen adipato.

6. Composizioni secondo la rivendicazione 5 in cui il policaprolattone ha peso molecolare medio viscosimetrico maggiore di 100000 e rapporto R compreso tra 40.000 e 110.000.

7. Composizioni secondo le rivendicazioni precedenti comprendenti un plastificante scelto tra i polioli con 3 o più atomi di carbonio.

8. Composizioni secondo la rivendicazione 7 in cui il poliolo è scelto tra glicerina, sorbitolo, trimetilolpropano e pentaeritrite.

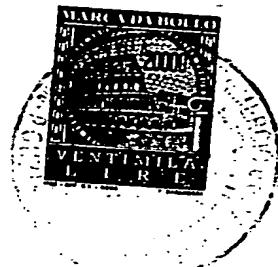
9. Composizioni secondo le rivendicazioni 7 e 8 in cui il poliolo viene impiegato in quantità da 10 a 100% rispetto all'amido.

IACOBACCI & PERANI S.p.A.

This Page Blank (uspto)

MODULARIO  
LCA - 101

MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO  
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



REC'D 22 JAN 1998  
WIPO PCT

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per  
N. 1096 A 000890

INV. IND.

PRIORITY DOCUMENT

*Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Roma, il .....

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Maria Luisa FOCA

Maria Luisa Foca

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE. DEPOSITO RISERVE. ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODUL



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione **NOVAMONT S.P.A.**Residenza **NOVARA****NO**

codice

0159725000

2) Denominazione \_\_\_\_\_

Residenza \_\_\_\_\_

codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome **Ing. Paolo RAMBELL**

ed altri..

cod. fiscale \_\_\_\_\_

denominazione studio di appartenenza **JACOBACCI & PERANI S.p.A.**

Corso Regio Parco

n. 27

città **TORINO**

cap 10152 (prov) TQ

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo

**COMPOSIZIONI POLIMERICHE ETEROFASICHE COMPRENDENTI AMIDO E UN  
POLIMERO TERMOPLASTICO**ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI  NO 

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome

1) **SASTIOLI CATIA**cognome nome **CELLA GIANDOMENICO**2) **BELLOTTI VITTORIO**4) **DEL GIUDICE LUCIANO**

## F. PRIORITY

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOLGIMENTO RISERVE Data	N° Protocollo
1) _____	_____	_____	_____	_____	_____	_____
2) _____	_____	_____	_____	_____	_____	_____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

**COPIA AUTENTICA**

**DIRITTI DI SEGRETERIA**

**L. 14.000**



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. ss.

Doc. 1)  PROV n. pag. **36** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....

Doc. 2)  PROV n. tav. **1** disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....

Doc. 3)  X RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale .....

Doc. 4)  RIS designazione inventore .....

Doc. 5)  RIS documenti di priorità con traduzione in italiano .....

Doc. 6)  RIS autorizzazione o atto di cessione .....

Doc. 7)  RIS nominativo completo del richiedente .....

SCIOLGIMENTO RISERVE Data	N° Protocollo
_____	_____
_____	_____
_____	_____
_____	_____
confronta singole priorità	_____
_____	_____

8) attestati di versamento, totale lire **CINQUECENTOSESSANTACINQUEMILA.** = **Ing. Paolo RAMBELL** obbligatorioCOMPILATO IL **05/11/1996**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE (I)

N. Iscrz. AIRO 435

CONTINUA SI/NO **SI**

Ha proprio e per gli altri

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO **SI****JACOBACCI & PERANI S.p.A.**UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI **TORINO**VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA **10964 000 830**codice **01**

Reg.A

L'anno millenovemila **Novantasei**, il giorno **Cinque**, del mese di **Novembre**il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. **01** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopriportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE  
**DINO CERI**

**Giovanni BERTANTE**

**VERBALIZZAZIONE AUTOMATICA SOTTOSCRITTA**

## A. RICHIEDENTE (I)

<input type="checkbox"/> Denominazione	<input type="text"/>	
Residenza	<input type="text"/>	
<input type="checkbox"/> Denominazione	<input type="text"/>	
Residenza	<input type="text"/>	
<input type="checkbox"/> Denominazione	<input type="text"/>	
Residenza	<input type="text"/>	
<input type="checkbox"/> Denominazione	<input type="text"/>	
Residenza	<input type="text"/>	
<input type="checkbox"/> Denominazione	<input type="text"/>	
Residenza	<input type="text"/>	
<input type="checkbox"/> Denominazione	<input type="text"/>	
Residenza	<input type="text"/>	

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome  
**05 MONTINO SANDRO**

cognome nome  
**06 PEREGG GABRIELE**

## F. PRIORITA'

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="checkbox"/>

SCIOLIMENTO RISERVE	
Data	N° Protocollo
<input type="text"/>	<input type="text"/>

FIRMA DEL(II) RICHIEDENTE (I)

JACOBACCI &amp; PERANI S.p.A.

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA **1036A000890**

REG. A

DATA DI DEPOSITO **05/11/1996**

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIО **11/11/1996**

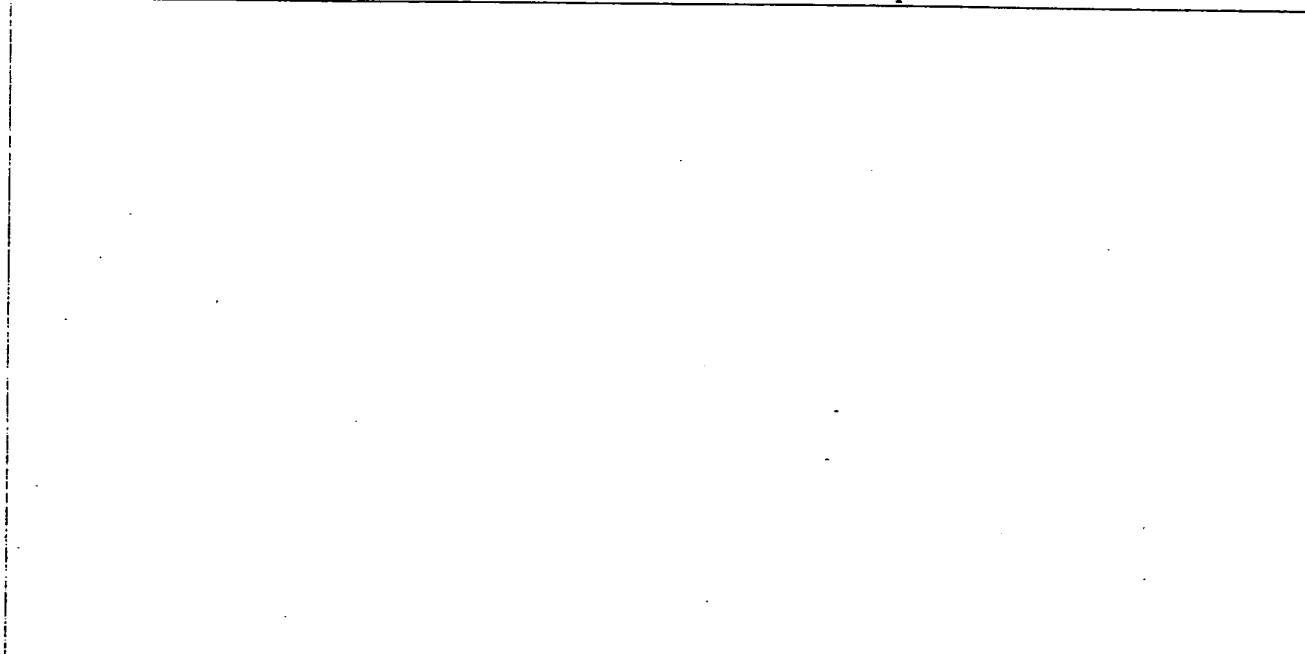
## D. TITOLO

**COMPOSIZIONI POLIMERICHE ETEROFASICHE COMPRENDENTI AMIDO E UN POLIMERO TERMOPLASTICO**

## E. RIASSUNTO

Composizioni polimeriche comprendenti amido termoplastico e un polimero termoplastico non compatibile con l'amido, in cui l'amido costituisce la fase dispersa e il polimero termoplastico la fase continua, comprendenti un agente ad azione interfacciale scelto tra gli esteri di polioli con acidi mono o policarbossilici con costante di dissociazione compresa entro determinati limiti, aventi detti esteri specifici valori dell'indice di idrofilicità HLB oppure tra i tensioattivi non ionici solubili in acqua ma non significativamente estraibili con acqua dalle composizioni che li contengono. Materiali costituiti dalle composizioni sopra indicate in cui almeno l'80% della fase dispersa ha dimensioni inferiori a 1  $\mu\text{m}$ .

## F. DISEGNO



DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Composizioni polimeriche eterofasiche comprendenti amido e un polimero termoplastico"

di: NOVAMONT S.p.A., nazionalità italiana, Via G.Fauser 8, Novara

Inventori designati: Catia BASTIOLI, Vittorio BELLOTTI, Giandomenico CELLA,

Luciano DEL GIUDICE, Sandro MONTEIRO, Gabriele PEREGO

Depositata il: 5 novembre 1996

\* \* \* \* \*

La presente invenzione riguarda composizioni polimeriche eterofasiche ad elevata resistenza all'invecchiamento e alle basse umidità comprendenti amido termoplastico ed un polimero termoplastico non compatibile con l'amido. In queste composizioni l'amido costituisce la fase dispersa e il polimero termoplastico la fase continua.

L'invenzione riguarda in particolare composizioni biodegradabili in grado di mantenere elevata resistenza alla lacerazione in condizioni di bassa umidità.

E' noto che i manufatti (film) ottenuti da composizioni comprendenti amido termoplastico e un polimero termoplastico non compatibile con l'amido, in cui l'amido costituisce la fase dispersa, subiscono un peggioramento notevole delle proprietà meccaniche, in particolare della resistenza alla lacerazione, a causa del fatto che l'amido cede o assorbe acqua sino a porsi in equilibrio con l'umidità ambiente.

In condizioni di umidità relativa bassa, ad esempio al 20%, il materiale tende ad infragilire in quanto la fase dispersa viene a trovarsi insufficientemente plastificata a causa della perdita d'acqua che causa l'innalzamento della transizione vetrosa sopra la temperatura ambiente.

In tali condizioni le particelle di amido costituenti la fase dispersa, quando vengono sollecitate, non sono in grado di deformarsi e di assorbire la sollecitazione ma rimangono rigide, innescando così la lacerazione.

L'acqua è un plastificante molto efficace della fase amidacea; presenta però l'inconveniente di essere volatile e di oscillare in concentrazione per porsi in equilibrio con l'umidità dell'ambiente. Sono perciò preferiti plastificanti alto-bollenti quali glicerina, sorbitolo, sorbitolo eterificato o esterificato, glicole etilenico, trimetilolpropano, pentaeritrite e polioli in genere.

L'acqua presente durante la fase di plastificazione dell'amido viene in parte apportata dall'amido stesso ed in parte viene eventualmente aggiunta.

Terminata la fase di plastificazione e di miscelazione dei componenti, l'acqua viene allontanata mediante degassaggio fino ad un contenuto finale intorno a 1-3% in peso.

L'acqua, come pure i plastificanti alto-bollenti, modificando la viscosità della fase amido, influiscono sulle

proprietà reologiche del sistema amido/polimero concorrendo a determinare le dimensioni delle particelle disperse.

I plastificanti alto-bollenti più efficaci (glicerina in particolare) tendono ad essere persi dal sistema sia per evaporazione in ambiente ventilato, specialmente se l'umidità subisce escursioni cicliche, che per migrazione a contatto con altri materiali idrofili quali cellulosa.

In entrambi i casi, la concentrazione del plastificante non è più sufficiente a mantenere la Tg della fase dispersa al di sotto della temperatura di uso ed il materiale diventa fragile.

Per ovviare a questo inconveniente si è fatto ricorso all'uso di plastificanti che non migrano e non evaporano quali ad esempio sorbitolo, sorbitolo mono-etossilato e trimetilolpropano. L'efficacia di questi plastificanti è però piuttosto ridotta e le caratteristiche finali del materiale risultano inferiori a quelle ottenute impiegando plastificanti più efficaci quali glicerina, specialmente nelle condizioni di bassa umidità.

Al fine di ovviare agli inconvenienti che si presentano nelle condizioni di secco, si cerca anche di riportare la Tg della fase dispersa a valori al di sotto della temperatura d'uso, aumentando la quantità di plastificante alto-bollente. Ciò determina una "mano" del materiale troppo morbida quando lo stesso si trova nelle

condizioni di umidità relativa del 50% a cui il materiale è normalmente tarato per ottenere il massimo delle prestazioni.

Si è ora inaspettatamente trovato che è possibile migliorare le caratteristiche di resistenza all'invecchiamento in condizioni di bassa umidità relativa delle composizioni eterofasiche comprendenti amido plastificato ed un polimero termoplastico non compatibile con l'amido, in cui l'amido costituisce la fase dispersa ed il polimero la fase continua, impiegando in fase di miscelazione dei componenti, un agente ad azione interfacciale scelto tra le seguenti classi di composti o miscele di composti:

- a) esteri aventi indice di idrofilicità (HLB) superiore a 8 ottenuti da polioli e da acidi mono o policarbossilici con costante di dissociazione pK inferiore a 4,5 (il valore è riferito al pK del primo carbossile nel caso di acidi policarbossilici);
- b) esteri con indice HLB compreso da 5,5 a 8, ottenuti da polioli e da acidi mono o policarbossilici con numero di atomi di carbonio inferiore a 12 e con valori di pK superiori a 4,5 (valore riferito al pK della dissociazione del primo carbossile nel caso di acidi policarbossilici);
- c) esteri con indice HLB inferiore a 5,5 ottenuti da polioli e da acidi grassi con 12-22 atomi di carbonio, impiegati in quantità da 10 a 40% sul peso dell'amido;
- d) tensioattivi non ionici solubili in acqua che, quando sono

aggiunti alle composizioni eterofasiche amido/polimero termoplastico sopra indicate non siano in grado di migrare in acqua per più del 30% della loro concentrazione dopo 100 ore di immersione in acqua a temperatura ambiente del materiale che li contiene.

L'indice HLB dell'estere è dato dal rapporto tra la massa molecolare della frazione idrofila della molecola ( $M_h$ ) e la massa molecolare totale ( $M$ ) moltiplicato per 20:  $HLB = 20 \times (M_h/M)$ .

Nel caso dei monogliceridi, la formula empirica che normalmente si adotta è la seguente:

$HLB = 20 (1 - S/A)$  in cui  $S$  è il numero di saponificazione dell'estere e  $A$  è il numero di acidità dell'acido.

L'idrofilicità degli esteri è controllata dalla lunghezza della catena dell'acido e dal numero di ossidrili che rimangono liberi dopo esterificazione.

L'azione compatibilizzante degli esteri, nel caso dei sistemi amido/poliestere, è dovuta all'interazione tra i gruppi alcolici liberi dell'estere e quelli dell'amido e tra i gruppi estere del compatibilizzante e la fase poliestere.

Le composizioni dell'invenzione comprendono quindi come componenti essenziali amido plastificato o termoplastico, formante la fase dispersa del sistema amido/polimero, un polimero termoplastico non compatibile con l'amido formante la fase continua e un agente ad azione

interfacciale scelto fra i composti o miscela di composti delle classi a) - d) più sopra indicate e loro miscele.

Gli esteri della classe a) sono solubili in acqua; la loro efficacia varia in funzione del pK dell'acido e in genere cresce al diminuire dl pK.

I risultati migliori sono ottenuti con gli esteri dell'acido ossalico ( $pK = 1,23$ ), maleico ( $pK_1 = 1,83$ ), malonico ( $pK_1 = 2,83$ ), mono, di e tricloroacetico ( $pK$  rispettivamente  $2,83$ ,  $1,48$  e  $0,70$ ).

I mono e diesteri dei polioli contenenti 3 o più gruppi alcolici sono preferiti; i mono e digliceridi specialmente dell'acido ossalico sono particolarmente preferiti. I mono e diesteri del sorbitolo, trimetilolpropano, pentaeritritolo e simili polioli sono pure esempi di composti utilmente impiegabili.

L'esterificazione degli ossidrili del poliolo è in genere parziale e compresa tra il 10 e 90% degli ossidrili, preferibilmente tra 20 e 70% e più preferibilmente tra 25 e 50%.

La condizione di esterificazione parziale vale sia per gli esteri a) che b) e c).

Gli esteri a) vengono impiegati in quantità preferibilmente del 5 - 40% rispetto all'amido. L'azione compatibilizzante comincia però a manifestarsi già a livelli di 1-3% sul peso totale della composizione.

Gli esteri vengono impiegati in genere in sostituzione del 30-35% del plastificante; possono però venir impiegati anche senza plastificanti.

A titolo illustrativo vengono riportati i valori di HLB di alcuni monogliceridi della classe a) e le costanti pK<sub>1</sub> e pK<sub>2</sub> degli acidi corrispondenti:

Acido	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	HLB dell'estere
Ossalico	1,23	4,19	12,4
Malonico	2,83	5,69	11,7
Succinico	4,16	5,61	11,1
Adipico	4,43	4,41	9,9
Pivalico	4,78	-	8,4

L'azione compatibilizzante degli esteri del tipo a) è tale da determinare una microstruttura fine dell'amido con dimensione media delle particelle che è di almeno un ordine di grandezza inferiore a quella delle particelle delle composizioni preparate, anche in condizioni reologiche molto favorevoli, in assenza di compatibilizzanti di tipo a).

La dimensione media numerale delle particelle dell'amido è compresa tra 0,1 e 0,5 micron e più dell'80% delle particelle ha dimensione inferiore a 1 micron.

Il contenuto d'acqua delle composizioni durante la fase di miscelazione dei componenti viene di preferenza mantenuto tra 1 e 15% in peso.

E' possibile però operare anche con contenuti infe-



riori a 1% in peso, partendo in questo caso da amido preessiccato e preplastificato.

La microstruttura fine dell'amido consente di ottenere film che, dopo lavaggio con acqua al fine di asportare i plastificanti, mantengono proprietà tensili e di resistenza allo strappo ancora elevate. In questi film le dimensioni ridotte delle particelle dell'amido non sono più in grado di innescare la lacerazione.

Gli esteri delle classi b) e c) sono insolubili in acqua e non vengono quindi asportati dal lavaggio.

A differenza di quelli solubili in acqua, che oltre ad agire da agente interfacciale esplicano anche una discreta azione plastificante, gli esteri incolubili, grazie all'ingombro della componente alifatica idrofobica, lavorano prevalentemente come agenti interfacziali facilitando lo scorrimento delle superfici durante la sollecitazione minimizzando in tal modo la capacità di innesto della lacerazione da parte delle particelle diventate rigide e non più deformabili a seguito della perdita del plastificante.

Esempi degli esteri della classe b) sono i monogliceridi dell'acido caproico ( $pK = 4,85$ ;  $HLB = 7,3$ ), subericco ( $pK_1 = 4,52$  e  $HLB = 6$ ) e azelaico ( $pK_1 = 4,55$  e  $HLB = 5,8$ ).

Gli esteri dell'acido caproico, in particolare i monogliceridi ( $HLB = 7,3$ ), sono preferiti in quanto sono in

grado di mantenere elevata la resistenza alla lacerazione dei film senza peggiorarne la qualità.

Esempi di esteri della classe c) sono i monogliceridi dell'acido laurico (HLB 5,4) e oleico (HLB = 4,2). Esempi di altri monogliceridi utilizzabili sono quelli dell'acido miristico, palmitico, stearico, erucico e linoleico.

Gli esteri della classe c) in quanto lavorano in questi tipi di materiali come agente interfacciale e non come lubrificante vengono impiegati in concentrazione elevata da 3 a 10%, preferibilmente da 5 a 10% in peso pari a ca. 10-40% in peso sull'amido rispetto a quelle dei lubrificanti impiegati nella tecnica nota.

Esempi della classe d) dei tensioattivi non ionici sono gli alchilfenoli alcossilati con indice HLB superiore a 10, quali il nonilfenolo etossilato con grado di etossilazione regolato in modo che HLB sia superiore a 10.

Gli alchilfenoli alcossilati vengono impiegati in concentrazioni comprese in un intervallo piuttosto ristretto, generalmente del 3-7% del peso della composizione. Concentrazioni al di fuori di questo intervallo critico non hanno effetto. Altri esempi di tensioattivi della classe d) sono i prodotti di etossilazione di sorbitolo, amido, acidi grassi, acido rosinico, tall oil, ammidi di acidi grassi e etanolammidi.

Gli acidi utilizzabili nella preparazione degli este-

ri da a) a c) comprendono acidi alifatici e aromatici da mono a policarbossilici, saturi e insaturi, lineari o ramificati, contenenti eventualmente sostituenti scelti ad esempio tra atomi di alogeni, ossidrili, gruppi alcossilici, nitrogruppi, gruppi esterei del tipo acido acetil citrico.

Acidi rappresentativi sono:

acido formico; acido mono, di e tricloroacetico; acido propionico, butirrico e isobutirrico; acido amilico, isoamilico, pivalico e caproico; acidi grassi da laurico a behhenico;

acidi bicarbossilici quali ossalico, malonico, succinico, glutarico, adipico, suberico, azelaico;

idrossiacidi quali glicolico, glicerico, lattico, citrico, tartarico, malico, acido benzoico, benzoico sostituito, acido salicilico.

I polioli utilizzati per la preparazione degli esteri da a) a c) contengono da 3 o più atomi di carbonio e da 2 o più gruppi alcolici quali glicerolo, di e poligliceroli, glicole etilenico o propilenico, diglicole etilenico o propilenico, glicole polietilenico, glicole polipropilenico, 1,2-propandiolo, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritolo, sorbitolo, eritritolo, xilitolo, saccarosio, 1,3-propandiolo, 1,2-, 1,3-, 1,4-butandiolo, 1,5-pentandiolo, 1,6-, 1,5-esandiolo, 1,2,6-, 1,3,5-esantriolo, neopentil-glicole, prepolimeri del polivinilalcol.

Questi polioli nella forma non esterificata con acidi differenti da quelli utilizzati negli esteri delle classi a) e b) costituiscono una valida classe di plastificanti utilizzabili nelle composizioni dell'invenzione.

Polioli utilizzabili come plastificanti, oltre a quelli più sopra indicati, comprendono i polioli acetati, etossilati e propossilati, in particolare sorbitolo etossilato, glicerolo etossilato, sorbitolo acetato, pentaeritritolo acetato.

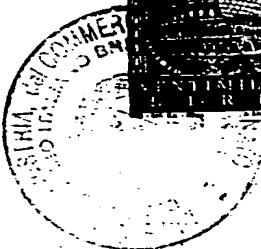
Questi ed altri polioli utilizzabili sono descritti nell'USP 5.292.782.

I plastificanti vengono in genere impiegati in quantità da 1 a 100% sull'amido, preferibilmente da 10-30% in peso.

I polimeri termoplastici utilizzabili nelle composizioni dell'invenzione sono di preferenza scelti tra:

A) poliesteri alifatici derivati da policondensazione di idrossiacidi con 2 o più atomi di carbonio o dei corrispondenti lattoni o lattidi. Esempi di questi poliesteri e loro derivati sono descritti nell'USP 5.412.005. Preferiti sono policaprolattone; polimeri e copolimeri idrossibutirrifici e idrossivalericici; polialchilentartrato; polimeri e copolimeri dell'acido glicolico e lattico;

B) poliesteri alifatici o alifatici-aromatici ottenuti per policondensazione di dioli con 2-10 atomi di carbonio con



acidi bicarbossilici alifatici o miscele di acidi bicarbossilici di acidi alifatici ed aromatici. Preferiti sono polialchilensuccinato; polialchilen-adipato; co-polialchilen adipato/ftalato e succinato/ftalato e loro copolimeri solfonici anche di tipo estere-etero;

C) poliestere/ammidi in generale e preferibilmente poli-epsilon-caprolattone/epsilon caprolattame e poli-alchilenadipato/epsilon caprolattame, poli-alchilensuccinato/caprolattame;

D) policarbonati alifatici quali polietilene carbonato e polipropilene carbonato, poliesteri-carbonati; poliammidi-carbonati, poliesteri ammidi-carbonati;

E) esteri della cellulosa quali cellulosa acetato, cellulosa propionato, cellulosa butirrato e relativi esteri misti;

F) esteri dell'amido del tipo acetato, propionato, butirrato e amidi esterificati con acidi sino a C18; il grado di sostituzione dell'amido è compreso tra 0,5 e 3;

G) carbossimetilcellulosa; alchileteri e idrossialchileteri della cellulosa; polisaccaridi; chitina e chitosano, acido alginico e alginati;

H) copolimeri alifatici e/o alifatici/aromatici del tipo poliestere-politere-poliammide; poliestere-urea; poliester-uretano; poliuretani; poliammide-uretano; poliammidi; poliimmidi;

I) esteri e copoliesteri vinilici sia come tali che idrolizzati in parte quali polivinilacetato, polivinilacetato-alcool polivinilico fino a idrolisi 50%, polietilenevinilacetato, polietilene-acido acrilico;

L) poliacrilati e polimetacrilati; polioossazoline; poliacetali;

M) polichetoni alifatici e aromatici-alifatici e loro copolimeri;

Miscele di polimeri da A) ad M).

I poliesteri, in particolare quelli ottenuti da idrossiacidi possono essere modificati a formare copolimeri a blocchi o aggraffati con polimeri o copolimeri in grado di reagire con i gruppi carbossilici e/o ossidrilici presenti nei poliesteri.

I polimeri e copolimeri elencati possono essere rigradati con estensori di catena quali isocianati, epossidi, oppure ramificati o parzialmente crosslincati con composti polifunzionali quali acido piromellitico, anidride piromellitica, poliisocianati e poliepossidi.

Gli omopolimeri e i copolimeri di epsilon-idrossiacidi, particolarmente acido 6-idrossicaproico ed il corrispondente lattone sono preferiti.

I poliesteri ed i loro derivati hanno punto di fusione in genere compreso tra 40° e 175°C e peso molecolare (medio ponderale) superiore a 20000, preferibilmente a 40000.

I poliesteri ed i loro derivati possono essere convenientemente impiegati in miscela con uno o più polimeri o copolimeri ottenuti da monomeri con insaturazione etilenica contenenti gruppi polari, preferibilmente gruppi ossidrilici e carbossilici, quali i copolimeri etilene/vinilacetato, etilene/vinilalcol e polivinilalcol (questi ultimi ottenuti per idrolisi di polivinilacetato e copolimeri etilene vinilacetato con grado di idrolisi da 50 a 100%) e copolimeri etilene/acido acrilico.

I copolimeri etilene/vinilalcol contengono di preferenza da 10 a 50% in peso di etilene.

I gruppi alcolici dei polimeri sopra menzionati possono essere convertiti in gruppi etero, estere, acetalico o chetalico.

Miscele preferite contengono poli-epsilon-caprolattone e copolimeri etilene/vinilalcol o etilene/vinilacetato o polivinilalcol.

Il rapporto in peso tra i poliesteri ed i polimeri o copolimeri contenenti gruppi alcolici è preferibilmente compreso tra 1:30 e 30:1, più preferibilmente tra 1:15 e 15:1, ancor più preferibilmente tra 1:6 e 6:1.

Il rapporto in peso tra amido termoplastico e polimero da A) a M) è in genere compreso tra 1:20 e 20:1 e preferibilmente da 1:10 a 10:1 ed è scelto in modo tale che il poliestere costituisca la fase continua e l'amido la fase

dispersa.

Altre miscele preferite, particolarmente impiegate nello stampaggio ad iniezione, contengono esteri della cellulosa o dell'amido con grado di sostituzione compreso tra 1 e 3; in particolare acetato di cellulosa e acetato di amido.

L'amido termoplastico presente nelle composizioni è ottenuto da amido nativo estratto da vegetali quali patate, riso, tapioca, mais e/o da amido chimicamente o fisicamente modificato.

Le composizioni dell'invenzione possono includere urea o idrossidi dei metalli alcalino-terrosi in quantità da 0,5 a 20% in peso; sali inorganici di metalli alcalini o alcalino-ferrosi, in particolare LiCl, NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tra 0,1 e 5% ed inoltre composti contenenti boro, particolarmente acido borico; proteine e sali di proteine quali caseina, glutine, caseinati etc.; acido abietico e suoi derivati, acidi rosinici, gomme naturali.

Possono essere presenti altri polimeri idrofobici quali polietilene, polipropilene e polistirene e additivi quali anti-ossidanti, lubrificanti, agenti antifiamma, fungicidi, erbicidi, fertilizzanti e opacizzanti composti ad azione repellente ai roditori, cere, lubrificanti.

Le composizioni sono di preferenza preparate miscelando i componenti in estrusore riscaldato a temperature



tra 100° e 220°C.

Oltrechè in estrusore, i componenti possono essere miscelati in qualsiasi apparecchiatura in grado di assicurare condizioni di temperatura e di forze di taglio idonee ai valori di viscosità dell'amido termoplastico e del polimero non compatibile con l'amido.

L'amido può essere trattato a renderlo termoplastico o plastificato prima della miscelazione con gli altri componenti della composizione oppure la plastificazione viene realizzata in fase di miscelazione dei componenti della composizione.

In entrambi i casi si opera secondo metodi noti, operando a temperature tra ca. 100° e 220°C in presenza di plastificanti ed eventualmente di acqua.

Il contenuto in acqua all'uscita dall'estrusore (prima cioè di eventuali trattamenti di condizionamento) è di preferenza inferiore a 5% in peso.

Il contenuto viene regolato mediante degassaggio durante l'estruzione oppure impiegando amido anidrificato a basso contenuto d'acqua.

Le composizioni dell'invenzione trovano applicazione in particolare nella preparazione di film, fogli, fibre; nello stampaggio a iniezione, termoformatura, coestrusione, preparazione di materiali espansi.

Settori di impiego di particolare interesse sono

quelli dei pannolini e degli assorbenti igienici, dei film per agricoltura, sacchi, film per cellofanatura, articoli usa e getta, parti espanso per imballaggio, articoli per vivaista.

I film possono essere utilizzati in multistrato con strati formati da poliestere, poliestere-ammidi, poliammidi, policarbonati alifatici, alifatici-aromatici, da polimeri solubili quali polivinilalcol, o altri polimeri, con carta e con strati di materiali inorganici quali silice, alluminio, etc.

Le composizioni possono essere addizionate con cariche preferibilmente di origine naturale, e con resine naturali o modificate quali acido abietinico.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

Gli esteri utilizzati negli esempi sono stati preparati operando secondo metodi convenzionali. Nel caso degli acidi carbossilici più forti non è necessario l'impiego di catalizzatori acidi, ma è sufficiente sottrarre l'acqua prodotta dalla reazione. Per gli acidi più deboli, in particolare gli acidi grassi, la reazione è stata catalizzata con piccole quantità di acido toluensolfonico.

Poichè l'esterificazione non interessa la totalità degli ossidrili del poliolo (affinchè nel prodotto di reazione siano contemporaneamente presenti sia funzioni este-

ree che funzioni alcoliche), bensì una frazione compresa tra 10 e 90% degli ossidrili, preferibilmente tra 20 e 70% e più preferibilmente tra 25 e 50%, la reazione può essere spinta sino ad esaurimento dell'acido. Eventuali tracce di acido non reagito possono essere neutralizzate con basi organiche od inorganiche, preferibilmente trietanolammina.

Il prodotto di queste esterificazioni parziali è costituito prevalentemente dal poliolo con il grado di esterificazione desiderato; la seconda frazione per importanza da poliolo non sostituito; il rimanente da poliolo con gradi di sostituzione più alti o, nel caso di acidi bicarbossilici, da forme oligomeriche.

#### ESEMPIO 1 (di confronto)

Una composizione contenente 55 parti di PCL TONE 787 (Union Carbide), 31 parti di amido di mais Globe 03401-(Cerastar), 0,25 parti di erucammide, 12 parti di glicerina e 1,75 parti di acqua è stata mescolata in estrusore monovite OMC D=20 mm ed L/D=30 operante con un profilo di temperatura 80/180/150/130°C a 70 rpm.

Le pellets ottenute sono quindi state alimentate ad un estrusore monovite Haake, D=19 mm ed L/D=20, dotato di testa di filmatura.

Il profilo termico durante il blow-molding era 115/120/125/130°C a 30 rpm.

Il film ottenuto costituisce il materiale di riferi-

mento.

ESEMPI 2-40

Procedendo come nell'esempio 1, mantenendo costanti le parti di PCL, amido, acqua ed erucammide, ma sostituendo del tutto o in parte la glicerina con gli esteri qui sotto indicati, sono state mescolate e filmate le composizioni riportate nella tabella seguente:

Tabella 1



Esempio	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
---------	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----

Glicerina	9	9	9	6	9	6	5	5	5	6	6	6
Cloroacetato	3											
Tricloroace-												
tato	3											
Pivalato		3	6			2	3					
Caproato				3	6	5	4					
Caproato 1,5								6				
Laurato									6			
Oleato-S										3		
Oleato-S											6	

Esempio	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
---------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Glicerina	11	9	7	-	4	2	9	6	9	9	-	6
Sorbilene					4	4						
Ossalato	1	3	5	12	4	6						1
Ossalato-S							3	6				
Ossalato-TMP								3				
Ossalato-EG									3	12		
Caproato											5	

Esempio	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
---------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Glicerina	9	6	-	9	9	-	9	5	7	9	9	6
-Malonato	3	6	12									
Maleato				3								
Succinato					3	12						
Adipato							3					
Azelato								7				
Suberato									7			
Acetilcitrato										3		
Oleato										3	6	

Esempio	38	39	40
---------	----	----	----

Glicerina	6	9	6
Nonilfenolo 10	6		
Nonilfenolo 19		3	6

NOTE

Glicerina e Sorbilene sono polioli impiegati come plastificanti; Sorbilene è un sorbitolo monoetossilato.

Quando non espressamente segnalato, si intende che l'estere deriva dalla reazione di una funzione COOH con una mole di glicerolo.

Caproato 1,5 deriva da reazione di 1,5 moli di acido caproico per mole di glicerina

Oleato-S è monosorbitan oleato

Ossalato-S ottenuto da una mole di ac. ossalico e due moli di sorbitolo

Ossalato-TMP ottenuto da una mole di ac. ossalico e due moli di trimetilolpropano

Ossalato-EG ottenuto da una mole di ac. ossalico e due moli di etilen glicole

-Nonilfenolo 10 è nonilfenolo etossilato con 10 moli di ossido di etilene; HLB=13

Nonilfenolo 19 è nonilfenolo etossilato con 19 moli di ossido di etilene; HLB=16

VALUTAZIONE DEI MATERIALI ESEMPLIFICATI

I film sono condizionati a 20°C e 15% di RH per 48 ore e quindi sottoposti a screening preliminare di resistenza alla lacerazione. La valutazione è stata fatta in modo manuale ed il giudizio è il seguente:

Esempio	ottimo	buono	scarso	pessimo
1				x
2	x			
3	x			
4			x	
5		x		
6			x	
7		x		
8		x		
9		x		
10		x		
11		x		
12		x		
13		x		
14	x			
15	x			
16	x			
17	x			
18	x			
19	x			
20	x			
21	x			
22	x			
23	x			
24	x			
25	x			
26		x		
27	x			
28	x			
29			x	
30		x		
31	x			
32		x		
33		x		
34		x		
35			x	
36			x	
37		x		
38		x		
39			x	
40		x		

TEST CONTATTO CARTA

Le formulazioni che hanno dato risposte buone od ottime nello screening preliminare, sono state testate in termini di resistenza alla lacerazione dopo che i film corrispondenti erano stati frapposti a fogli di carta di cellulosa pura a 50°C ed RH < 10% per due mesi.

Anche in questo caso è stato condotto uno screening preliminare manuale.

Il test è abbastanza severo in quanto la carta è in grado di sottrarre dai film i plastificanti del tipo glicerina.

I risultati sono i seguenti:



Esempio	ottimo	buono	scarso	pessimo
---------	--------	-------	--------	---------

1				x
2		x		
3		x		
5		x		
7		x		
8		x		
9		x		
10		x		
11		x		
12		x		
13		x		
14		x		
15	x			
16	x			
17	x			
18	x			
19	x			
20			x	
21			x	
22			x	
23			x	
24	x			
25		x		
26		x		
27	x			
28	x			
30			x	
31	x			
32				x
33		x		
34		x		
37		x		
38		x		
40		x		

RESISTENZA ALLA LACERAZIONE DOPO LAVAGGIO DEI FILM IN ACQUA

E' questo il test più severo, in quanto vengono asportati totalmente i plastificanti convenzionali (glicerina e sorbilene nel nostro caso), oltre che gli esteri solubili in acqua.

In pratica il film viene immerso in acqua distillata per 24 ore, dopo di che viene lasciato ad asciugare per 25 ore a temperatura ambiente.

Sono stati sottoposti al test i film risultanti buoni od ottimi al test di contatto con carta; la valutazione è sempre manuale.

Esempio	ottimo	buono	scarso	pesissimo
1				x
2		x		
3		x		
5		x		
7		x		
8		x		
9		x		
10			x	
11			x	
12			x	
13			x	
14			x	
15		x		
16	x			
17	x			
18	x			
19	x			
20		x		
21	x			
22			x	
23			x	
24	x			
25		x		
26			x	
27		x		
28	x			
30		x		
31		x		
33			x	
34			x	
37		x		
38		x		
40		x		

### PROPRIETA' MECCANICHE

Vengono riportate le proprietà meccaniche di alcuni film sottoposti a lavaggio con acqua, in confronto con i film tal quali.

Esempio n°	Sigma b MPa	Allung. %	Modulo MPa	Energia rottura KJ/m <sup>2</sup>
1 TQ	33	849	200	6837
1 lavato	19	3	1179	16
7 TQ	12	684	156	3958
7 lavato	8	314	752	1790
12 TQ	22	969	271	6409
12 lavato	12	8	751	45
13 TQ	23	946	161	6340
13 lavato	11	326	573	1768
-17 TQ	33	923	170	7515
17 lavato	19	490	885	4750
18 TQ	33	849	200	6837
18 lavato	19	420	996	4970
19 TQ	26	741	170	5042
19 lavato	17	393	1007	3339
36 TQ	25	1076	156	7582
36 lavato	10	9	804	38
37 TQ	23	946	161	6349
37 lavato	6	326	546	1768

Esempio 41

Una composizione contenente 55 parti di PCL TONE 787, 31 parti di amido di mais Globe 03401 (Cerestar), 6 parti di monogliceride dell'acido ossalico, 3 parti di glicerina e 5 parti di sorbitolo monoetossilato è stata mescolata in estrusore analogamente all'esempio 1 e quindi filmata. Il film è stato successivamente sottoposto al test di lavaggio in acqua. Le proprietà tensili, messe a confronto con lo stesso film non lavato, sono le seguenti:

	Sigma b MPa	Allung. %	Modulo MPa	Energia rottura $\text{KJ/m}^2$
film TQ	28	760	234	6321
film lavato	23	733	310	5870

Esempio 42 (di confronto)

Una composizione contenente 44 parti di Acetato di cellulosa con grado di sostituzione DS=2,5, 16 parti di diacetina, 32,8 parti di amido di mais, 0,2 parti di erucammide e 8 parti di Sorbilene, è stata mescolata in estrusore bivite APV-2030 XLT da 30 mm ed L/D = 35+5. Il profilo termico è il seguente: 60/100/180 x 14°C e RPM=170.

Il materiale estruso e pellettizzato è stato stampato a compressione a 190°C ricavando provini spessi 2 mm. Un provino è stato fratturato a freddo per lo studio della superficie di frattura.

### Esempio 43

Operando come nell'esempio 42 è stata preparata una analoga composizione ma con la sostituzione del Sorbilene con il monogliceride dell'acido ossalico. Il materiale è stato stampato a compressione analogamente all'esempio 42.

Le proprietà meccaniche a confronto sono le seguenti:

		esempio 42	esempio 43
Sigma b	MPa	22	20
Allung.	%	6,6	6,6
Modulo	MPa	2231	2121
Energia rott.	KJ/m <sup>2</sup>	67,7	69,4
MFI	g/10'	0,17	4,65
Spirale	cm	557	900

Come si può osservare l'impiego dell'estere, a parità di proprietà tensili, fluidifica notevolmente la composizione sia in termini di MFI che di spirale. L'effetto compatibilizzante è ancor più evidente dall'analisi morfologica al SEM della superficie di frattura, dal confronto delle quali risulta chiaramente più omogenea quella contenente l'estere.

MFI è stato misurato a 170°C con carico di 5 kg.

### Esempio 44 (di confronto)

Operando come descritto nell'esempio 1 è stata preparata una composizione del tutto simile tranne la sostituzione del PCL con un copoliestere alifatico-aromatico

random ottenuto da butilen-adipato/butilen tereftalato 60:40.

Il materiale è stato filmato e caratterizzato.

Esempio 45

L'esempio 44 è stato ripetuto introducendo 5 parti di monogliceride dell'acido malonico in sostituzione di una pari quantità di glicerina.

Il materiale è stato filmato e caratterizzato.

Le proprietà tensili a confronto sono le seguenti

		esempio 44	esempio 45
Sigma b	MPa	6	22
Allung.	%	408	788
Modulo	MPa	91	79
Energia rott.	KJ/m <sup>2</sup>	1432	3780

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

## RIVENDICAZIONI

### 1. Composizioni polimeriche eterofasiche

comprendenti amido termoplastico e un polimero termoplastico non compatibile con l'amido in cui l'amido costituisce la fase dispersa e il polimero termoplastico la fase continua, contenenti un agente ad azione interfacciale scelto tra le seguenti classi di composti:

a) esteri di polioli con acidi mono e policarbossilici aventi valore della costante di dissociazione pK (è riferita al primo carbossile nel caso di acidi policarbossilici) inferiore a 4,5, caratterizzati da valori dell'indice di idrofilicità (HLB) maggiori di 8;

b) esteri di polioli con acidi mono o policarbossilici con numero di atomi di carbonio inferiore a 12 e valori di pK superiori a 4,5, aventi indice HLB compreso -da 5,5 a 8;

c) esteri di polioli con acidi grassi C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub> aventi indice HLB inferiore a 5,5, detti esteri venendo impiegati in quantità da 10 a 40% sul peso dell'amido;

d) tensioattivi non ionici solubili in acqua che, quando vengono aggiunti alle composizioni amido/polimero termoplastico sopra indicate non siano in grado di migrare in acqua per più di 30% della loro concentrazione dopo 100 ore di immersione in acqua a temperatura ambiente del materiale che li contiene.



2. Composizioni secondo la rivendicazione 1 in cui gli esteri sono ottenuti da polioli contenenti da 3 o più atomi di carbonio e 2 o più gruppi alcolici.

3. Composizioni secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui il poliolo è glicerina.

4. Composizioni secondo le rivendicazioni 1, 2 o 3 in cui gli esteri sono i monogliceridi.

5. Composizioni secondo le rivendicazioni 1 - 4 precedenti in cui l'estere a) è l'estere dell'acido ossalico, malonico, succinico, adipico, glutarico, maleico, citrico, tartarico, lattico, mono, di- o tricloroacetico.

6. Composizioni secondo la rivendicazione 5 in cui l'estere a) è (mediamente) il monoglyceride.

7. Composizioni secondo le rivendicazioni 1 - 4, in cui l'estere b) è ottenuto da acido caproico, suberic o azelaico.

8. Composizione secondo la rivendicazione 7 in cui l'estere è mediamente il monoglyceride.

9. Composizioni secondo le rivendicazioni 1 - 4, in cui l'estere c) è mediamente il monoglyceride dell'acido laurico o oleico.

10. Composizioni secondo la rivendicazione 1 in cui il tensioattivo d) è scelto tra i fenoli alchil sostituiti alcossilati con indice HLB maggiore di 10.

11. Composizioni secondo le rivendicazioni prece-

denti in cui il rapporto in peso tra l'amido termoplastico e il polimero termoplastico non compatibile con l'amido è tale che l'amido costituisca la fase dispersa e il polimero termoplastico la fase continua.

12. Composizioni secondo le rivendicazioni precedenti 1 - 9 in cui gli esteri a) e b) vengono impiegati in quantità da 0,5 a 20% in peso sulla composizione totale.

13. Composizioni secondo le rivendicazioni precedenti comprendenti un plastificante.

14. Composizioni secondo la rivendicazione 13 in cui il plastificante è scelto tra i polioli con 3 o più atomi di carbonio e con 2 o più gruppi alcolici, detti polioli potendo essere eterificati o esterificati.

15. Composizioni secondo la rivendicazione 14 in cui il poliolo è scelto tra glicerina, sorbitolo, sorbitolo eterificato o esterificato, glicole etilenico, trimetilolpropano.

16. Composizioni secondo le rivendicazioni da 12 a 14 in cui il plastificante è impiegato in quantità da 1 a 100% sul peso dell'amido.

17. Composizioni secondo la rivendicazione 16, in cui l'estere a) o b) viene impiegato in rapporto in peso rispetto all'amido da 1:30 a 1:2,5.

18. Materiale ottenuto da composizioni eterofasiche comprendenti amido plastificato, un polimero termoplastico

non compatibile con l'amido in cui l'amido costituisce la fase dispersa e il polimero termoplastico la fase continua, caratterizzato da una microstruttura della fase dispersa in cui almeno l'80% delle particelle ha dimensioni inferiori a 1 micron.

19. Materiale secondo la rivendicazione 18 in cui la dimensione media delle particelle è compresa tra 0,1 e 0,5 micron.

20. Materiale secondo le rivendicazioni 18 e 19 sotto forma di film.

21. Composizioni e materiali secondo le rivendicazioni precedenti in cui il polimero termoplastico è scelto tra i poliesteri alifatici o alifatici-aromatici ottenuti per policondensazione di idrossiacidi con 2 o più atomi di carbonio o dai corrispondenti lattoni o lattidi o per policondensazione di un diolo con 1 - 12 atomi di carbonio con un acido alifatico bicarbossilico o con sue miscele con acidi bicarbossilici aromatici.

22. Composizioni secondo la rivendicazione 21 in cui il polimero è poli-epsilon-caprolattone.

23. Film ottenuti dalle composizioni delle rivendicazioni precedenti.

24. Film secondo la rivendicazione 23 in cui il polimero termoplastico è un poliestere alifatico o alifatico-aromatico.

25. Impiego del film secondo le rivendicazioni 22 e  
23 nella fabbricazione di pannolini, di assorbenti igienici,  
di sacchi, di carta laminata, di multistrati, di film  
trattati con prodotti inorganici come silice e alluminio.

26. Impiego dei film delle rivendicazioni 22 e 23 in  
campo agricolo e per la cellofanatura.

27. Impiego delle composizioni e dei materiali  
delle rivendicazioni precedenti per la fabbricazione di  
materiali espansi utilizzabili nell'imballaggio e di articoli  
uso e getta.

JACOBACCI & PERANI S.p.A.

**This Page Blank (uspto)**